

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年2月5日 (05.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/011511 A1(51) 国際特許分類: C08F 220/30,
220/36, 220/38, G02B 1/04, H01L 23/29

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009065

(22) 国際出願日: 2003年7月17日 (17.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-219573 2002年7月29日 (29.07.2002) JP
特願2003-119417 2003年4月24日 (24.04.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 今井 雅夫 (IMAI, Masao) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 中村 光雄 (NAKAMURA, Mitsuo) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 成瀬 洋 (NARUSE, Hiroshi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 高後 修 (KOHGO, Osamu) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 塩冶 昌弘 (ENNA, Masahiro) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ

浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 大辻 淳夫 (OTSUJI, Atsuo) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

— USのための発明者である旨の申立て (規則4.17(iv))

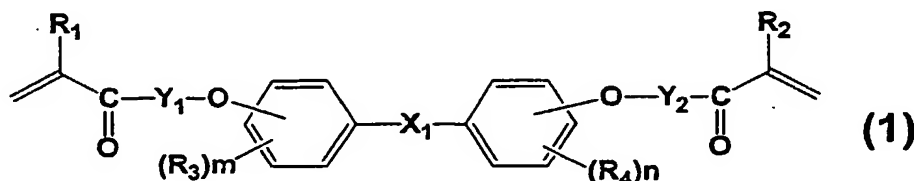
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 光重合性組成物およびその用途

(57) Abstract: A photopolymerizable composition comprising a polymerizable compound component and a photopolymerization initiator, characterized in that (a) a bifunctional (meth)acrylic (thio)ester containing a sulfur atom in the molecule and (b) a (meth)acrylate represented by the general formula (1) and/or a bifunctional (meth)acrylic ester having a urethane linkage are contained as the polymerizable compound component: (1) wherein R₁ and R₂ are each independently hydrogen or methyl; R₃ and R₄ are each independently alkyl, aralkyl, aryl, or halogeno; m and n are each an integer of 0 to 2; X₁ is alkylidene having one to three carbon atoms; and Y₁ and Y₂ are each independently poly(oxyalkylene) with the proviso that at least one of Y₁ and Y₂ is hydroxylated poly(oxyalkylene).

[続葉有]



(57) 要約:

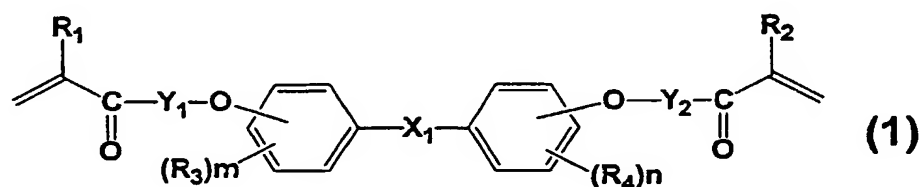
重合性化合物および光重合開始剤を含有してなる光重合性組成物において、該重合性化合物として、

(a) 分子内に硫黄原子を含む2官能性の(メタ)アクリル酸(チオ)エステル化合物

および

(b) 一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステル化合物、または、ウレタン結合を有する2官能性(メタ)アクリル酸エステル化合物の少なくともいずれか一方

を含有することを特徴とする光重合性組成物。



[式中、R₁およびR₂は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、R₃およびR₄はそれぞれ独立にアルキル基、アラルキル基、アリール基、ハロゲン原子を表し、mおよびnは0～2の整数を表し、X₁は炭素数1～3のアルキリデン基を表し、Y₁およびY₂はそれぞれ独立にポリ(オキシアルキレン)基を表す。ただしY₁、Y₂のうち少なくとも一方はヒドロキシ基を有しているポリ(オキシアルキレン)基を表す。]

明 細 書

光重合性組成物およびその用途

技術分野

本発明は、紫外線などの光を照射することによって短時間での重合、硬化が可能な光重合性組成物、ならびに、該光重合性組成物を重合して得られる光学部品に関する。より詳しくは視力矯正用眼鏡レンズ、CD、DVDなどの情報記録機器におけるピックアップレンズ、デジタルカメラなどの撮影機器用プラスチックレンズ、コンタクトレンズなどのレンズ分野、発光素子の封止材料分野等の光学部品に関する。

背景技術

無機ガラスは透明性に優れ、光学異方性が小さいなどの諸物性に優れていることから、透明性光学材料として広い分野で使用されている。しかしながら、重くて破損しやすいこと、加工して光学部品などを製造する際に生産性が悪い等の短所があり、無機ガラスに代わる素材として透明性有機高分子材料（光学用樹脂）の開発が盛んに行われている。近年では光学用樹脂の高機能化、高品質化が進展し、かかる光学用樹脂を成形加工して得られる光学部品は、例えば、視力矯正用眼鏡レンズ、CD、DVDなどの情報記録機器におけるピックアップレンズ、デジタルカメラなどの撮影機器用プラスチックレンズなどのレンズ分野、発光素子の封止材料分野等でさらに普及を見せている。

光学用樹脂として最も重要な基本的特性の一つは透明性である。現在までに透明性の良好な光学用樹脂として、例えば、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリカーボネート（BPA-PC）、ポリスチレン（PS）、メチルメタクリレート-スチレン共重合ポリマー（MS）、スチレン-アクリロニトリル共重合ポリマー（SAN）、ポリ（4-メチル-1-ペンテン）（TPX）、ポリシクロオレフィン（COP）、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体（DAC）、ポリチオウレタン（PTU）、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（通称、ビスフェノールA）系エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物などのエポキシ化合物と、硬化剤として酸無水物化合物を用いて得られるエポキシ樹脂などが知られている。

これら光学用樹脂の中でもポリメチルメタクリレート（PMMA）は透明性に優れ、光学異方性が比較的小さく（低複屈折率）、かつ、成形性、耐候性などが良好である等の特性を有し、代表的な光学用樹脂の一つとして広く用いられている。し

かしながら、屈折率 (n_d) が 1.49 と低く、吸水率が高い等の欠点を有している。

同様に代表的な光学用樹脂の一つであるポリカーボネート (BPA-PC) は、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (以下、通称のビスフェノール A と記す) とカーボネート化合物 (例えば、塩化カルボニル、ジフェニルカーボネート等) の縮重合反応により得られ、透明性、耐熱性、耐衝撃性に優れ、比較的高屈折率 ($n_d=1.59$) である等々の特性を有し、情報記録用光ディスク基板をはじめとする光学用途において広く用いられている。しかしながら、色収差 (屈折率分散)、複屈折率が比較的大きく、また熔融粘度が高く成形性がやや困難である等の欠点を有しており、さらなる性能、特性の改良が続けられている。

ジェチレングリコールビスアリルカーボネート重合体 (DAC) はモノマーであるジェチレングリコールビスアリルカーボネートを注型ラジカル重合して得られる架橋高分子構造の熱硬化性樹脂であり、透明性、耐熱性が良好で、色収差が極めて小さいといった特徴を有しており、汎用の視力矯正用プラスチック眼鏡レンズ用途において最も多く使用されている。しかしながら、屈折率が低く ($n_d=1.50$)、耐衝撃性にやや劣るという欠点を有する。

ポリチオウレタン (PTU) はジイソシアネート化合物とポリチオール化合物との反応で得られる架橋高分子構造の熱硬化性樹脂であり、透明性、耐衝撃性に優れ、高屈折率 ($n_d \geq 1.6$) で、かつ、色収差も比較的小さいなどの特徴を有する極めて優れた光学用樹脂である。薄厚、軽量の高品質な視力矯正用プラスチック眼鏡レンズの用途で現在、最も多く使用されているが、唯一、眼鏡レンズを製造する工程において熱重合成形時間に長時間 (1~3 日) を要する生産性面の改良の余地を残している。

かかる問題点を解決して光学レンズなどの光学部品を高い生産性で製造する目的で、紫外線などの光を照射することによってラジカル重合を開始する化合物 (光重合開始剤) の存在下、ラジカル重合性を有する化合物 (以下、重合性化合物と称する) を重合、成形して短時間で目的の成形品を得る方法が提案されている (例えば、特開平 4-180911 号、特開昭 63-207632 号、特開昭 61-194401 号など)。

かかる光重合に用いられる重合性化合物として、代表的には、例えば、(メタ) アクリル酸エステル化合物が使用されるが、より高い屈折率およびアッベ数を得る目的で、臭素原子あるいは硫黄原子を含有する特定構造の (メタ) アクリル酸エステル化合物または (メタ) アクリル酸 (チオ) エステル化合物などが提案されている。しかしながら、これらの方法によると短時間での重合が可能となるものの、得られる硬化物 (樹脂) は透明性、染色性、光学特性 (例えば、屈折率、アッベ数など)、熱的特性 (例えば、熱変形温度など)、機械的特性 (例えば、耐衝撃性、曲げ強度、密着性など) 等の諸物性面のバランスを考慮すると眼鏡レンズ材料や発光素

子の封止材料等の光学部品として十分に満足なものであるとは言い難かった。

硫黄原子を含有する重合性化合物として、ビス（２－メルカプトエチル）スルフィドなどのチオール化合物から誘導される二官能または多官能の（メタ）アクリル酸チオエステル化合物の硬化物が高屈折率の透明性樹脂として有用であることが提案されている（特公平７－９１２６２号、特公平６－２５２３２号など）。特公平６－２５２３２号公報には、これらの（メタ）アクリル酸チオエステル化合物を光重合によって重合、硬化することが示唆されているものの、具体的な実施例示は見られない。該公報に記載されている（メタ）アクリル酸チオエステル化合物を用いて実際に光重合を行って光学部品を製造しようとする場合、重合性組成物の組成、光重合条件の違いによって、得られる樹脂硬化物の物性が異なり、多くの場合、実用上十分な物性を有しているとは言い難かった。

以上のように、従来知られている光学用樹脂は優れた特徴を有しているものの、それぞれに克服すべき欠点を有しているのが現状である。このような状況下にあつて、光重合により短時間で重合、成形加工を行なうことができ、かつ、得られる硬化物または光学部品の透明性、光学特性が優れ（高屈折率、アッベ数）、かつ、熱的特性、機械的特性が良好な眼鏡レンズ材料や発光素子封止材料等の光学用樹脂の開発が望まれている。

発明の開示

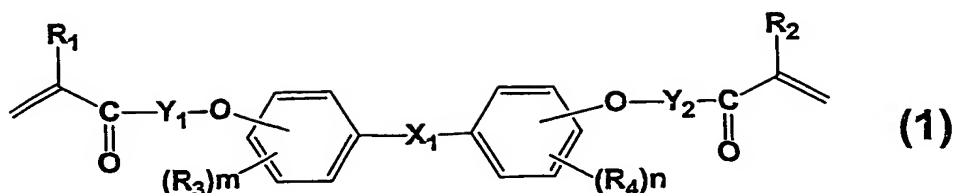
本発明の課題は、光学部品に用いられる光学用樹脂に関する上記問題点を解決しうる光学用樹脂を提供することであつて、より具体的には、光重合により短時間で重合、成形加工ができ、かつ、透明性、光学特性（例えば、屈折率、アッベ数など）、熱的特性（例えば、熱変形温度など）、機械的特性（例えば、耐衝撃性、曲げ強度、密着性など）、染色性等の諸物性面のバランスが良好な光重合性組成物、ならびに、該重合性組成物を重合して得られる光学部品を提供することである。

本発明者らは鋭意検討した結果、重合性化合物および光重合開始剤を含有してなる光重合性組成物において、該重合性化合物として、

（ａ）分子内に硫黄原子を含む２官能性の（メタ）アクリル酸（チオ）エステル化合物

および

（ｂ）一般式（１）で示される（メタ）アクリル酸エステル化合物または、ウレタン結合を有する２官能性（メタ）アクリル酸エステル化合物
の少なくともいずれか一方



[式中、R₁およびR₂は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、R₃およびR₄はそれぞれ独立にアルキル基、アラルキル基、アリール基、ハロゲン原子を表し、mおよびnは0～2の整数を表し、X₁は炭素数1～3のアルキリデン基を表し、Y₁およびY₂はそれぞれ独立にポリ（オキシアルキレン）基を表す。ただしY₁、Y₂のうち少なくとも一方はヒドロキシ基を有しているポリ（オキシアルキレン）基を表す。]

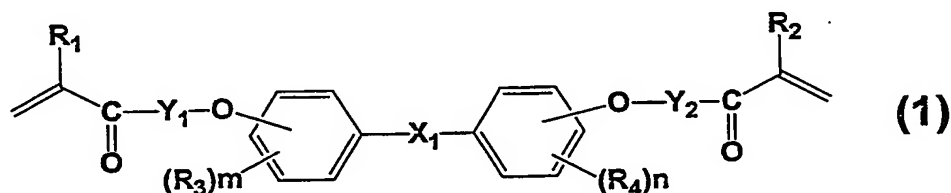
を併用することが特徴であって、これによって驚くべきことに、光重合により短時間で重合、成形加工ができ、かつ、透明性、光学特性（屈折率、アッベ数）、耐熱性、機械的特性（耐衝撃性、曲げ強度、密着性）、染色性等の諸物性面のバランスが良好な光重合性組成物、ならびに、該重合性組成物を重合して得られる光学部品を得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、重合性化合物および光重合開始剤を含有してなる光重合性組成物において、該重合性化合物として、

(a) 分子内に硫黄原子を含む2官能性の（メタ）アクリル酸（チオ）エステル化合物

および

(b) 一般式（1）で示される（メタ）アクリル酸エステル化合物、または、ウレタン結合を有する2官能性（メタ）アクリル酸エステル化合物の少なくともいずれか一方



[式中、R₁およびR₂は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、R₃およびR₄はそれぞれ独立にアルキル基、アラルキル基、アリール基、ハロゲン原子を表し、mおよびnは0～2の整数を表し、X₁は炭素数1～3のアルキリデン基を表し、Y₁およびY₂はそれぞれ独立にポリ（オキシアルキレン）基を表す。ただしY₁、Y₂のうち少なくとも一方はヒドロキシ基を有しているポリ（オキシアルキレン）基を表す。]

を含有することを特徴とする光重合性組成物ならびに(c)ポリチオール類をさらに含有する光重合性組成物に関する。

さらには、上記重合性組成物を重合して得られる硬化物、ならびに、該硬化物からなる光学部品、および該硬化物で封止してなる発光素子に関する。

図面の簡単な説明

図1は、実施例24、25で作製した光半導体装置の主要部分断面図である。

図2は、実施例26で作製した光半導体装置の主要部分断面図である。

符号の説明

- 1 封止樹脂層（本発明の封止材料を用いて形成）
- 2 リードフレーム
- 3 リードフレーム
- 4 マウント部（搭載部材）
- 5 外皮封止樹脂層（エポキシ系封止材料を用いて形成）
- 6 導電性ペースト
- 7 発光素子
- 7 a 化合物半導体基板
- 7 b n型電極
- 7 c p型電極
- 8 ワイヤ

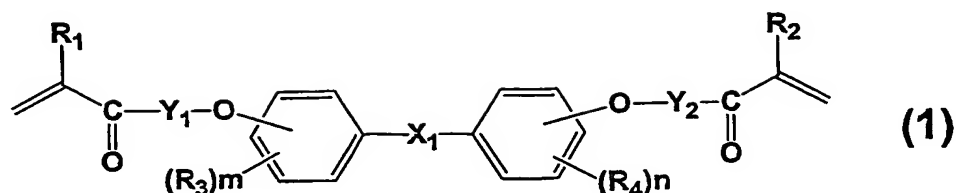
発明を実施するための最良の形態

本発明の光重合性組成物は、重合性化合物および光重合開始剤を含有してなる光重合性組成物において、該重合性化合物として

(a) 分子内に硫黄原子を含む2官能性の(メタ)アクリル酸(チオ)エステル化合物

および

(b) 一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステル化合物、または、ウレタン結合を有する2官能性(メタ)アクリル酸エステル化合物の少なくともいずれか一方



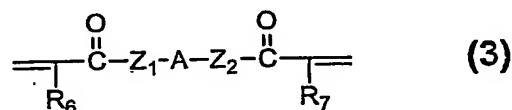
[式中、R₁およびR₂は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、R₃およびR₄はそれぞれ独立にアルキル基、アラルキル基、アリール基、ハロゲン原子を表し、mおよびnは0～2の整数を表し、X₁は炭素数1～3のアルキリデン基を表し、Y₁およびY₂はそれぞれ独立にポリ（オキシアルキレン）基を表す。ただしY₁、Y₂のうち少なくとも一方はヒドロキシ基を有しているポリ（オキシアルキレン）基を表す。]

を含有すること、および、ポリチオール類をさらに含有することを特徴とする。

該光重合性組成物における重合性化合物は、光などの活性エネルギー線によってラジカルを発生して重合を開始する化合物（以下、光重合開始剤と称する）の作用により、重合、硬化して透明樹脂を形成する。

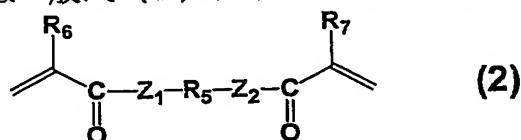
本発明に用いられる（a）分子内に硫黄原子を含む2官能性の（メタ）アクリル酸（チオ）エステル化合物について説明する。

本発明に用いられる（a）分子内に硫黄原子を含む2官能性の（メタ）アクリル酸（チオ）エステル化合物は公知の分子内に硫黄原子を含む2官能性の（メタ）アクリル酸（チオ）エステル化合物であれば使用できるが、好ましい形態は下記に示した一般式（3）で表される化合物群である。



（式中R₆およびR₇はそれぞれ独立に水素原子もしくはアルキル基を表し、Z₁およびZ₂はそれぞれ独立に酸素原子もしくは硫黄原子を表し、Aは連結基を表す。ただしZ₁およびZ₂が同時に酸素原子である場合、Aは少なくとも1つの硫黄原子を含む）

より好ましい形態は一般式（2）に示した場合である。



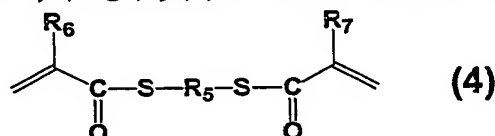
〔（式中、R₅は、基中に硫黄原子を少なくとも1個以上有する鎖状アルキレン基、もしくは下記に示す連結基を表し、R₆およびR₇はそれぞれ独立に、水素原子ま

たはアルキル基を表し、Z 1 および Z 2 はそれぞれ独立に、酸素原子または硫黄原子を表す。ただし R 1 が下記に示す連結基である場合、Z 1、Z 2 のいずれかは硫黄原子である。

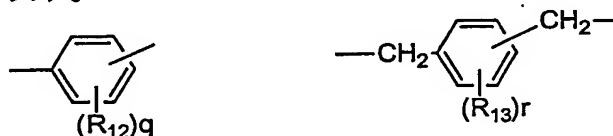


(式中、R 1 2、R 1 3 はそれぞれ独立にアルキル基、アラルキル基、アリール基、ハロゲン原子を表し、q および r は 0～2 の整数を表す。)]

さらにより好ましくは、上記一般式 (2) において、Z 1 もしくは Z 2 の少なくとも一つが硫黄原子である場合であり、最も好ましくは上記一般式 (2) において、Z 1 および Z 2 のいずれも硫黄原子である一般式 (4) で表される化合物である。



[(式中、R 5 は、基中に硫黄原子を少なくとも 1 個以上有する鎖状アルキレン基、もしくは下記に示す連結基を表し、R 6 および R 7 はそれぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。]



(式中、R 1 2、R 1 3 はそれぞれ独立にアルキル基、アラルキル基、アリール基、ハロゲン原子を表し、q および r は 0～2 の整数を表す。)]

なお、複数の R 1 2 間および R 1 3 間の置換基は同じであっても異なってもよい。

最も好ましい (a) 分子内に硫黄原子を含む 2 官能性の (メタ) アクリル酸 (チオ) エステル化合物としては、例えば、ビス (2-アクリロイルチオエチル) スルフィド、1, 8-ビスアクリロイルチオ-3, 6-ジチアオクタン、1, 11-ビスアクリロイルチオ-3, 6, 9-トリチアウンデカンなどの化合物が例示される。

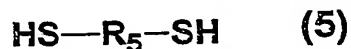
本発明に係る (a) 分子内に硫黄原子を含む 2 官能性の (メタ) アクリル酸 (チオ) エステル化合物として、光学部品に要求される諸物性 (光学特性、熱的特性、機械的特性など) のバランスを考慮すると、ビス (2-アクリロイルチオエチル) スルフィドは、特に好ましい化合物である。

一般式 (4) で表されるアクリル酸チオエステル化合物は、一般式 (5) で表さ

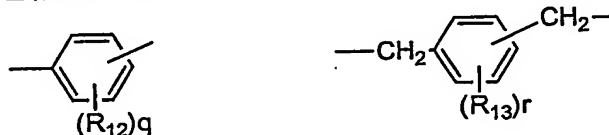
れるジチオール化合物に対して、例えば、

①ハロプロピオン酸類（例えば、3-クロロプロピオン酸、3-ブロモプロピオン酸、3-クロロ-2-メチルプロピオン酸、3-ブロモ-2-メチルプロピオン酸など）の酸ハロゲン化物（例えば、酸塩化物、酸臭化物など）を反応させて、一般式（6）で表されるハロプロピオン酸チオエステル化合物とした後、脱ハロゲン化水素（例えば、脱塩化水素、脱臭化水素など）して、アクリル酸チオエステル化する方法（特開平10-67736号公報などに記載の方法）；

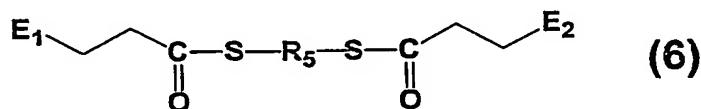
②攪拌下、塩基の存在下、一般式（5）で表されるジチオール化合物に対して、（メタ）アクリル酸の酸ハロゲン化物を滴下するなどの操作を行いながら作用させる方法、あるいは、触媒（酸触媒あるいは塩基触媒）の存在下、一般式（5）で表されるジチオール化合物と（メタ）アクリル酸エステル誘導体〔例えば、（メタ）アクリル酸メチルエステル、（メタ）アクリル酸エチルエステル、（メタ）アクリル酸ブチルエステルなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステルなど〕とのエステル交換反応を行う方法〔例えば、実験化学講座（日本化学会編）19, 471～482頁（1957年）、Journal of Organic Chemistry, 45巻, 5364頁（1980年）、European Polymer Journal, 19巻, 399頁（1983年）などに記載の方法〕；などを代表例とする公知の各種（チオ）エステル化法によって、好適に製造される。



〔（式中、R₅は、基中に硫黄原子を少なくとも1個以上有する鎖状アルキレン基、もしくは下記に示す連結基を表す。



（式中、R₁₂、R₁₃はそれぞれ独立にアルキル基、アラルキル基、アリール基、ハロゲン原子を表し、qおよびrは0～2の整数を表す。）〕



（式中、E₁およびE₂は塩素原子または臭素原子を表し、R₅は前記に同じを表す）

本発明に係る一般式（4）で表されるアクリル酸チオエステル化合物は上記反応終了後、公知の操作、処理方法（例えば、中和、溶媒抽出、水洗、分液、溶媒留去など）によって後処理されて単離される。さらに所望に応じて、一般式（4）で表

されるアクリル酸チオエステル化合物は公知の方法(例えば、クロマトグラフィー、活性炭や各種吸着剤による処理など)等により分離、精製されて、より高純度、高品質のモノマー化合物として単離される。

また、溶液時に濾過など不溶物、不溶性粒子、塵、粉塵、異物などの不純物の含有量が少なく高い透明性を有していることは好ましく、例えば、一般式(4)で表されるアクリル酸チオエステル化合物(液体)を、例えば、クリーンルームなどの施設内でフィルターを用いて濾過する方法により、前記不純物を除去することが可能である。

次に、(b)一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステル化合物とウレタン結合を有する2官能性(メタ)アクリル酸エステル化合物について詳しく説明する。

(b)前記一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステル化合物、または、ウレタン結合を有する2官能性(メタ)アクリル酸エステル化合物のいずれを(a)分子内に硫黄原子を含む2官能性の(メタ)アクリル酸(チオ)エステル化合物と併用しても所望の効果を達成することができるが、一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステル化合物を含む場合の方がよりバランスの取れた硬化物が得られるので好ましい。

一般式(1)における、R₁およびR₂はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。

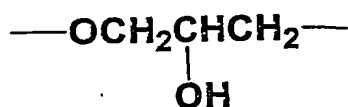
かかるR₃およびR₄基はアルキル基、アラルキル基、アリール基、ハロゲン原子を表す。該R₃およびR₄基として、好ましくは、炭素数1~4のアルキル基、炭素数6~20のアラルキル基、炭素数6~20のアリール基、塩素原子または臭素原子であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、ベンジル基、フェニル基または臭素原子である。なお、複数のR₃間およびR₄間の置換基は同じであっても異なってもよい。

一般式(1)における、nおよびmは0~2の整数を表す。該nおよびmとして、好ましくは、0または1であり、整数0は特に好ましい。

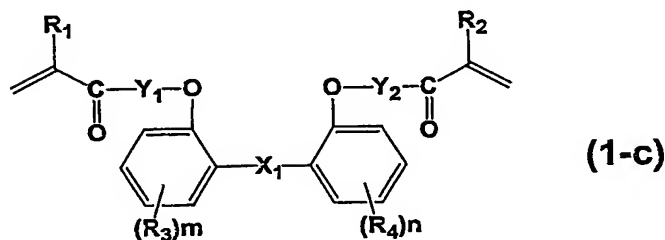
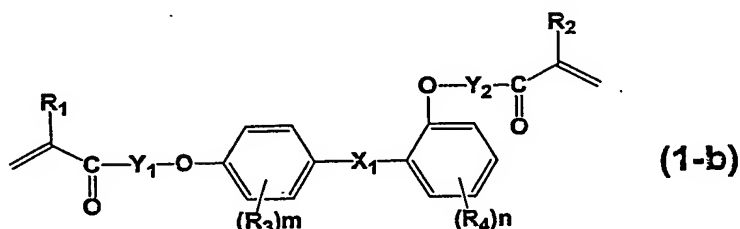
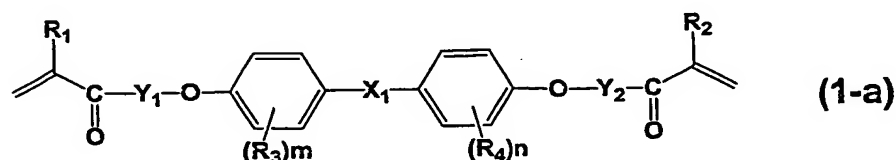
一般式(1)における、X₁は炭素数1~3のアルキリデン基を表す。該X₁基として、好ましくは、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基またはイソプロピリデン基であり、より好ましくは、メチリデン基、イソプロピリデン基である。本発明の所望の効果を考慮すると、該X₁基として、イソプロピリデン基は特に好ましい。

一般式(1)における、Y₁およびY₂はそれぞれ独立にポリ(オキシアルキレン)基を表す。ただしY₁、Y₂のうち少なくとも一方はヒドロキシ基を有しているポリ(オキシアルキレン)基を表す。本発明の所望の効果を考慮すると、Y₁およびY₂はそのいずれもがヒドロキシ基を有しているポリ(オキシアルキレン)基

であることがより好ましく、該Y 1基およびY 2基として最も好ましくは下記式の基である。



一般式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステル化合物として、好ましくは、式(1-a)、式(1-b)または式(1-c)で表される化合物であり、



(式中、R 1～R 4、m、n、X 1、Y 1およびY 2は前記に同じ)
より好ましくは、式(1-a)または式(1-b)で表される化合物であり、
さらに好ましくは、式(1-a)で表される化合物である。

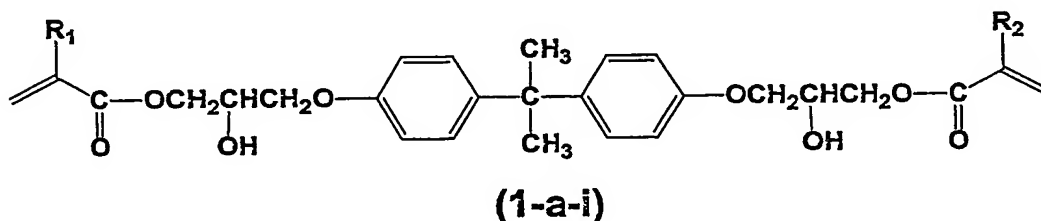
本発明に係る一般式(1)で表される化合物としては、例えば、

2, 2-ビス[4-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[2-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル]プロパン、2-[2-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル]-2-[4-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル]プロパン、

2, 2-ビス[4-(3-メタアクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[2-(3-メタアクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル]プロパン、2-[2-(3-メタアクリ

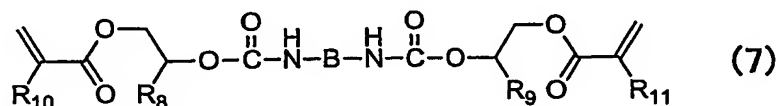
ロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル]-2-[4-(3-メタアクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-メタアクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)-3-メチルフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-メタアクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)-3-ベンジルフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-メタアクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)-3-フェニルフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-メタアクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)-3, 5-ジブロモフェニル]プロパン、2-[4-(2-アクリロイルオキシエチルオキシ)フェニル]-2-[4-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル]プロパン、2-[3-(2-アクリロイルオキシエチルオキシ)フェニル]-2-[4-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル]プロパン、2-[4-(2-アクリロイルオキシエチルオキシ)フェニル]-2-[3-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル]プロパン、2-[4-(2-メタアクリロイルオキシエチルオキシ)フェニル]-2-[4-(3-メタアクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル]プロパン、2-[3-(2-メタアクリロイルオキシエチルオキシ)フェニル]-2-[4-(3-メタアクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル]プロパン、2-[4-(2-メタアクリロイルオキシエチルオキシ)フェニル]-2-[3-(3-メタアクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル]プロパンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の所望の効果を考慮すると、上述の通り Y1 および Y2 はそのいずれもがヒドロキシ基を有しているポリ(オキシアルキレン)基であることが好ましく、式(1-a-i)で表される化合物は、特に好ましい。

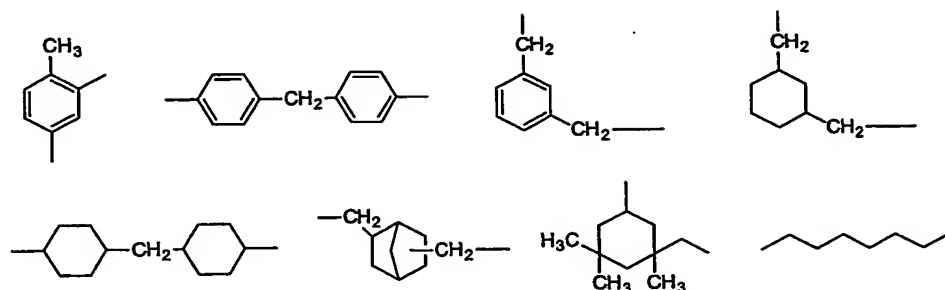


(式中、R1 および R2 は前記に同じ)

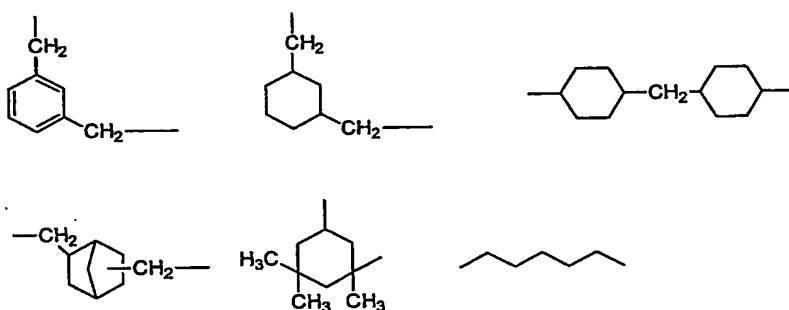
本発明に用いられる (b) ウレタン結合を有する 2 官能性(メタ)アクリル酸エステル化合物は次に示す一般式 (7) で表される。



(式中、R₈～R₁₁はそれぞれ独立に水素原子もしくはメチル基を表し、Bは下記に示す連結基を表す)



ウレタン結合を有する2官能性(メタ)アクリル酸エステル化合物として上記式中、連結基Bが下記であることがより高い透明性が得られることから好ましい。



次に(c)ポリチオール類について説明する。本発明におけるポリチオール類とは分子内に2つ以上のチオール基(メルカプト基)を有する化合物のことを示す。具体的な例を以下に挙げるがこれらに限定されるものではない。

1,2-エタンジチオール、1,3-プロパンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、1,12-ドデカンジチオール、メルカプトメチルスルフィド、2-メルカプトエチルスルフィド、3-メルカプトプロピルスルフィド、6-メルカプトヘキシルスルフィド、1,2-ビス-2-メルカプトエチルチオエタン、1,2-ビス-3-メルカプトプロピルチオエタン、1,3-ビス-2-メルカプトエチルチオプロパン、1,4-ビス-2-メルカプトエチルチオブタン、1,6-ビス-2-メルカプトエチルチオヘキサン、ビス-2-(2-メルカプトエチルチオ)エチルスルフィド、2-メルカプトエチルエーテル、3-メルカプトプロピルエーテル、6-メルカプトヘキシルエーテル、1,4-シクロヘキサンジチオール、ビス-2-メルカプトエトキシメタン、1,2-ビス-2-メルカプトエトキシエタン、ビス-2-(2-メルカプトエトキシ)エチルエーテル、4-メルカプトメチルー3,6-ジチア-1,8-オクタンジチオール、5-メルカプト-3,7-ジチア-1,

9-ノナンジチオール、1,4-ベンゼンジチオール、1,3-ベンゼンジチオール、1,2-ベンゼンジチオール、4-*t*-ブチル-1,2-ベンゼンジチオール、1,2-ビス(メルカプトメチレン)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトメチレン)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトメチレン)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトエチレン)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトエチレン)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトエチレン)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトメチレンチオ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトメチレンチオ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトメチレンチオ)ベンゼン、1,2-ビス(2-メルカプトエチレンチオ)ベンゼン、1,3-ビス(2-メルカプトエチレンチオ)ベンゼン、1,4-ビス(2-メルカプトエチレンチオ)ベンゼン、1,2-ビス(2-メルカプトエチレンチオメチレン)ベンゼン、1,3-ビス(2-メルカプトエチレンチオメチレン)ベンゼン、1,4-ビス(2-メルカプトエチレンチオメチレン)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2-ビス(2-メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,3-ビス(2-メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2-メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、4,4'-チオジチオフエノール、4,4'-ビフェニルジチオール、1,3,5-トリメルカプトベンゼン、トリメルカプトエチルイソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラチオグリコレート、ペンタエリスリトールトリチオグリコレート、ペンタエリスリトールジチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラメルカプトプロピオネート、ペンタエリスリトールトリメルカプトプロピオネート、ペンタエリスリトールジメルカプトプロピオネート、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、トリメチロールプロパンジチオグリコレート、トリメチロールプロパントリメルカプトプロピオネート、トリメチロールプロパンジメルカプトプロピオネート、メルカプトプロピルイソシアヌレート。

次に、本発明の光重合性組成物について詳述する。

本発明の光重合性組成物は、重合性化合物および光重合開始剤を必須構成成分として含有してなる光重合性組成物において、該重合性化合物として、上述の

(a) 分子内に硫黄原子を含む2官能性の(メタ)アクリル酸(チオ)エステル化合物(以下(a)成分) および

(b) 前記一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステル化合物、または、ウレタン結合を有する2官能性(メタ)アクリル酸エステル化合物の少なくともいずれか一方(以下(b)成分)を含有すること、および(c)ポリチオール類(以下(c)成分)をさらに含有することを特徴とする。

これら(a)、(b)、(c)各成分は、それぞれ上述した化合物を単独で用いても、あるいは複数種を併用しても差し支えない。また当然ながら、(b)複数種の一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステル化合物と複数種のウレタン結合を有する2官能性(メタ)アクリル酸エステル化合物を併用しても差し支えない。

本発明の光重合性組成物中に含まれる (a) 成分と (b) 成分の合計重量 (以下合計重量 α) に対する (a) 成分の割合は、通常は 5～95 重量%であり、好ましくは、10～90 重量%であり、より好ましくは、20～80 重量%であり、最も好ましくは 30～70 重量%である。

同様に (b) 成分の合計重量 α に対する割合は、通常は 95～5 重量%であり、好ましくは、90～10 重量%であり、さらに好ましくは、80～20 重量%であり、最も好ましくは 70～30 重量%である。

なお本発明の光重合性組成物に含まれる重合性化合物の総重量に占める、合計重量 α の割合は、本発明の所望の効果を得るために、50 重量%以上であり、好ましくは、60 重量%以上であり、より好ましくは、70 重量%以上であり、さらに好ましくは、80 重量%以上である。

また、光重合組成物の総重量に対する (c) 成分の割合は 0～30 重量%であり、好ましくは 0～25 重量%であり、より好ましくは 0～20 重量%である。

本発明の光重合性組成物は、必須の構成成分として光重合開始剤を含有するが、使用される光重合開始剤としては、紫外線などの光の作用によってラジカルを発生する化合物であればよく、光重合開始剤として公知の各種化合物が使用される。

かかる光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチルエステル、4-フェニルベンゾフェノン、4-(4-メチルフェニルチオ)ベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メチルベンゾフェノン、4-(1, 3-アクリロイル-1, 4, 7, 10, 13-ペンタオキサトリデシル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(tert-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、

4-ベンゾイル-N, N, N-メチルベンゼンメタナミニウムクロリド、2-ヒドロキシ-3-(4-ベンゾイルフェノキシ)-N, N, N-トリメチル-1-プロパナミニウムクロリド、4-ベンゾイル-N, N-ジメチル-N-[(2-(1-オキソ-2-プロペノキシ)エチル)ベンゼンメタナミニウムブロミド、4-ベンゾイル-N, N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナミニウムブロミド、

2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン

2-ヒドロキシ-3-(3, 4-ジメチル-9-オキソ-9H-チオキサントン-2-イルオキシ)-N, N, N-トリメチル-1-プロパナミニウムクロリド、2-ベンゾイルメチレン-3-メチルナフト(1, 2-d)チアゾリンなどのカルボ

ニル化合物；

ベンジル、1, 7, 7-トリメチルービスクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3-ジオン (通称、カンファーキノン)、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、9, 10-フェナンスレンキノン、 α -オキソベンゼン酢酸メチルエステルなどのジカルボニル化合物；

アセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、

1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、ジメトキシアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2, 2-ジエトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、

1, 1-ジクロロアセトフェノン、N, N-ジメチルアミノアセトフェノン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノールプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(α -エトキシカルボニル)オキシム、3, 6-ビス(2-メチル-2-モルフォリノプロパノイル)-9-ブチルカルバゾール等のアセトフェノン系化合物；

ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル系化合物；

2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジクロルベンゾイル)-(4-n-プロピルフェニル)ホスフィンオキシド等のアリルホスフィンオキシド系化合物；

4-ジメチルアミノ安息香酸メチルエステル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、4-ジメチルアミノ安息香酸-n-ブトキシエチルエステル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、安息香酸-2-ジメチルアミノエチルエステル、4, 4'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン (ミヒラーズケトン)、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、2, 5'-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)シクロペンタノン等のアミノカルボニル化合物；

2, 2, 2-トリクロロ-1-(4'-tert-ブチルフェニル)エタン-1-オン、2, 2-ジクロロ-1-(4-フェノキシフェニル)エタン-1-オン、 α , α -トリブロモメチルフェニルスルホン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)トリアジン、2, 4-トリクロロメチル-6-(4-メトキシフェニル)トリアジン、2, 4-トリクロロメチル-6-(4-メトキシスチリル)トリアジン、

2, 4-トリクロロメチル-6-ピペロニル-トリアジン (2, 4-トリクロロメチル-6-(3, 4-メチレンジオキシフェニル)-トリアジン)、2, 4-トリクロロメチル-6-(4-メトキシナフチル)-トリアジン、2, 4-トリクロロメチル-6-[2-(5-メチルフリール)エチリジン]トリアジン、2, 4-トリクロロメチル-6-[2-フリールエチリジン]トリアジン等のハロゲン化合物；9-フェニルアクリジン、2, 2'-ビス(ο-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2-ビイミダゾール、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[2-(イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド、 η -5-2-4-(シクロペンタジエニル)(1, 2, 3, 4, 5, 6, η)-(メチルエチル)-ベンゼン]鉄(II)ヘキサフルオロホスフェート、ビス(5-シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピル-1-イル)フェニル]チタニウム等の公知の化合物を例示することができる。

これらの光重合開始剤は、単独で使用してもよく、あるいは、2種以上を併用してもよい。さらに所望に応じて、公知の光増感剤を併用してもよい。

かかる光重合開始剤の含有量は、光重合性組成物中に含まれる重合性化合物100重量部に対して、通常は0.001~5重量部であり、好ましくは、0.002~3重量部であり、より好ましくは、0.005~2重量部であり、さらに好ましくは、0.01~2重量部である。

本発明の光重合性組成物を重合、硬化する場合には、所望に応じて、光と熱を併用して行なってもよい。この場合、前記光重合開始剤に加えて、熱の作用によってラジカルを発生する化合物(以下、熱重合開始剤と称する)が併用される。

かかる化合物としては、熱重合開始剤として公知の各種化合物が用いられ、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルアセトアセテートパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド等のケトンパーオキシド類；

1, 1-ビス(tert-ヘキシルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(tert-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-tert-ブチルパーオキシ-2-メチルシクロヘキサン等のパーオキシケタール類；

P-メンタンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、tert-ヘキシルヒドロパーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類；

α , α' -ビス(tert-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(tert-ブチルパーオキシ)

シ) ヘキサン、*tert*-ブチルクロミルパーオキシド、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*tert*-ブチルパーオキシ)ヘキシノー3等のジアルキルパーオキシド類;

イソブチルパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類;

オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、コハク酸パーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類;

ジ-*n*-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*tert*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート類;

α , α' -ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、*tert*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、*tert*-ブチルパーオキシネオデカノエート、

tert-ヘキシルパーオキシピバレート、*tert*-ブチルパーオキシピバレート、

1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*tert*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(通称、パーブチル-O)、*tert*-ブチルパーオキシ-イソブチレート、*tert*-ヘキシルパーオキシ-イソプロピルモノカーボネート、*tert*-ブチルパーオキシ-マレイン酸、*tert*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルヘキサノエート、*tert*-ブチルパーオキシ-ラウレート、

2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*m*-トルイルパーオキシ)ヘキサン、*tert*-ブチルパーオキシ-イソプロピルモノカーボネート、*tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、*tert*-ヘキシルパーオキシ-ベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*tert*-ブチルパーオキシ-アセテート、*tert*-ブチルパーオキシ-*m*-トルイルベンゾエート、*tert*-ブチルパーオキシ-ベンゾエート、ビス(*tert*-ブチルパーオキシ)イソフタレート等のパーオキシエステル類;

tert-ブチルパーオキシアリルモノカーボネート、tert-ブチルトリメチルシリルパーオキシド、3, 3', 4, 4'-テトラ(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン等の有機過酸化物、もしくは、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

これらの熱重合開始剤は、単独で使用してもよく、あるいは、2種以上を併用してもよい。

該熱重合開始剤の使用量は、重合性化合物100重量部に対して、通常は0.001~5重量部であり、好ましくは、0.002~3重量部であり、より好ましくは、0.005~2重量部であり、さらに好ましくは、0.01~2重量部である。

さらに本発明の光重合性組成物において、所望の効果を損なわない範囲で必要に応じて、重合性化合物として、上述の(a)、(b)、(c)各成分以外の重合性化合物(光または熱重合性モノマーまたはオリゴマー等)を使用しても差し支えない。

かかる他の重合性化合物としては、各種公知の重合性化合物(重合性モノマーまたは重合性オリゴマー等)が用いられ、例えば、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、N-n-ブチル-0-(メタ)アクリロイルオキシエチルカーバメート、アクリロイルモルホリン、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、トリプロモベンジル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート等の一官能(メタ)アクリレート類；

(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリス(メトキシ)シラン等のケイ素素含有(メタ)アクリレート類；

エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート等のアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類；

トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類；

トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトール

テトラアクリレート、ジトリメチロールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の多官能（メタ）アクリレート；

エチレングリコールジグリシジルエーテル（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジグリシジルエーテル（メタ）アクリレート、フェノールグリシジルエーテル（メタ）アクリレート、レゾルシンジグリシジルエーテル（メタ）アクリレート、4, 4' -ビスヒドロキシフェニルスルフィドジグリシジルエーテル（メタ）アクリレート等のエポキシ（メタ）アクリレート類；

フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、トリス（2, 3-エポキシプロピル）イソシアヌレート等のエポキシ化合物とアクリル酸またはメタアクリル酸との反応物であるエポキシ（メタ）アクリレート類；

ビニルベンゼン、ジビニルベンゼン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等の一官能のビニル化合物類；

エチレングリコールジアリルカーボネート、トリメリット酸トリアリルエステル、トリアリルイソシアヌレート等のアリル基含有化合物等公知の重合性モノマー、あるいは、（ポリ）エポキシ（メタ）アクリレート、（ポリ）エステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート等、種々の公知の重合性オリゴマー等が例示される。

かかる重合性化合物は、単独で使用してもよく、あるいは、2種類以上を併用してもよい。

本発明の所望の効果を得るために、本発明の光重合性組成物に含まれる重合性化合物の総重量に占める、これら他の重合性化合物の合計重量に対する割合は、通常は50重量%以下であり、好ましくは、40重量%以下であり、より好ましくは、30重量%以下であり、さらに好ましくは、20重量%以下である。

本発明の光重合性組成物は、その状態に関して特に限定されるものではないが、使用時の取り扱い性、作業性等を考慮すると、室温（25℃）で液体であることが好ましい。

該光重合性組成物の室温（25℃）での粘度は、100～10000000cps（mPa・s）であることが好ましく、より好ましくは、100～100000cps（mPa・s）であり、さらに好ましくは、200～100000cps（mPa・s）である。

本発明の光重合性組成物の室温（25℃）での液体屈折率は、1.53以上であることが好ましく、より好ましくは、1.55以上である。

本発明の光重合性組成物を重合して得られる硬化物の室温（25℃）での屈折率は、1.56以上であることが好ましく、より好ましくは、1.57以上であり、さらに好ましくは、1.58以上である。

本発明の光重合性組成物を製造する方法としては、例えば、

(a) 分子内に硫黄原子を含む2官能性の(メタ)アクリル酸(チオ)エステル化合物

(b) 一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステル化合物またはウレタン結合を有する2官能性(メタ)アクリル酸エステル化合物

の混合物(以下、成分Aとする)に対して、所望に応じて(c)ポリチオール類または前記の他の重合性化合物(以下、成分Bとする)を添加した後、上記重合開始剤を添加して、その後、混合・溶解させる方法等が挙げられる。

該光重合性組成物を光重合の前に濾過して、不溶物、異物、不溶性粒子等の不純物を除去することが好ましい。またその後、該光重合性組成物を減圧下で十分に脱気した後、光重合を行なうことが好ましい。脱気を十分にせずに光重合を行なうと気泡が硬化物に混入するおそれがあり、好ましくない。

光重合の際に使用する光源としては、ケミカルランプ、キセノンランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等が用いられる。

光重合の際に、光を照射する時間は、使用する光源の光強度等の条件によっても影響されるが、通常、数秒～数十分で行なわれる。

また熱重合を併用する場合、重合温度は重合開始剤の種類等重合条件によって影響されるので、限定されるものではないが、通常、25～200℃、好ましくは、50～170℃である。

本発明の光重合性組成物には、本発明の効果を損なわない範囲に応じて、酸化防止剤、光(紫外光線、可視光線、赤外光線等)吸収剤、充填剤(例えば、タルク、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム、酸化マグネシウム等の無機充填剤または有機充填剤等)、顔料、染料、カップリング剤、離型剤等の公知の各種添加剤を添加することも可能である。

本発明の硬化物ならびに該硬化物からなる光学部品は、上記光重合性組成物を光重合、硬化して得られるものである。この際、公知の種々の方法を適用して行なうことができるが、代表的には、上述のように得られた重合性組成物をモールド中に注入し、光の照射によって発生するラジカルにより開始する重合反応を用いた注型重合等が挙げられる。

光学レンズの成形方法としては、上述したように、例えば、光などによる注型重合を行いレンズを得る方法が挙げられる(例えば、特開昭60-135901号公報、特開平10-67736号公報、特開平10-130250号公報等)。すなわち、前述の方法により製造された本発明の光重合性組成物を、必要に応じて、適当な方法で脱泡を行った後、モールド中に注入し、通常、光照射して重合させる方法により、好適に実施される。

該モールドは、例えば、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル等からなるガasketを介した鏡面研磨した二枚の鋳型により構成される。鋳型としては、ガラスとガラス、ガラスとプラスチック板、ガラスと金属板等の組み合わせの鋳型が挙げられる。また、ガasketとしては、上記の軟質熱可塑性樹脂（ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル等）を用いる以外に、2枚の鋳型をポリエステル粘着テープ等で固定してもよい。また、鋳型に対して、離型処理など公知の処理方法を行ってもよい。

光重合後に鋳型から離型させて得られた硬化物または光学部品を、内部の応力、歪みを取り除く等の目的でアニール処理してもよい。

さらに必要に応じて、反射防止、高硬度付与、耐摩耗性向上、防曇性付与あるいはファッション性付与の目的で、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理（例えば、フォトクロミックレンズ化処理等）など公知の各種物理的または化学的処理が施されてもよい。

基板状成形品の成形方法としては、例えば、本発明の光重合性組成物を、基板型キャビティ内に注入し、これを光ラジカル重合により重合させ、必要に応じて後熱処理する方法（特開昭58-130450号公報、同58-137150号公報、同62-280008号公報等）、両面ガラス型内で光重合する方法（特開昭60-202557号公報）、真空注型または注液完了後、加圧して液状樹脂を熱重合させる方法（特開昭60-203414号公報）等、従来から公知の方法が挙げられる。

本発明の光学部品としては、視力矯正用眼鏡レンズ、液晶プロジェクターやプロジェクターテレビ用のフレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、CD、DVDなどの情報記録機器におけるピックアップレンズ、コンタクトレンズ、デジタルカメラなどの撮影機器用レンズなどの各種プラスチックレンズ、発光素子の封止材料や光導波路、光学レンズや光導波路の接合などに用いる光学用接着材料、光学レンズなどに用いる反射防止膜、液晶表示関連部材（基板、導光板、フィルム、シートなど）に用いる透明性コーティングまたは透明性基板などが具体的な形態として例示される。

本発明の光重合性組成物を重合、硬化して、発光素子を封止する方法として、公知の各種方法により好適に実施されるが、代表的には、注型等のモールド成形法、トランスファー成形法等が挙げられる。

本発明の発光素子用封止材料は、他の公知の発光素子用封止材料（例えば、エポキシ樹脂系封止材料、シリコン樹脂系封止材料等）と、併用して使用することも可能である。すなわち、例えば、屈折率が2以上の発光素子を、本発明の高屈折率の発光素子用封止材料で封止して封止樹脂層を形成した後、さらにその外側を比較的屈折率が低い公知の前記封止材料で封止して封止樹脂層を設ける等の方法が挙げられる。

本発明の光重合性組成物を光重合して得られる硬化物、該硬化物からなる光学部品において、重合（硬化）、成形に要する時間が数分から数十分程度であり、既存のポリジエチレングリコールジアリルカーボネート、ポリチオウレタンに代表される熱硬化性の光学用樹脂と比較して短時間で重合（硬化）、成形が可能であって、成形品の生産性が高いことが特徴の一つである。

本発明の硬化物および光学部品は、透明性良好で、光学特性に優れ（高屈折率、高アッペ数）、かつ、熱的特性、機械的特性を兼ね備えており、例えば、視力矯正用眼鏡レンズ等の光学レンズや発光素子の封止材料として好適に使用される。本発明の光重合性組成物は前述の光学部品の他にも、高屈折率が得られる光重合性材料として、ホログラム記録材料、歯科材料などの用途にも使用される。

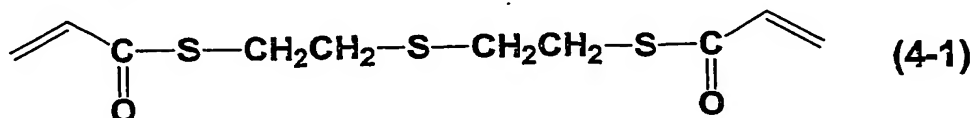
以下、製造例および実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

製造例1 [本発明の式(4-1)で表される化合物(略称MESDA)の製造]

ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド 231.48 g (1.50モル) とトルエン1000 gの混合溶液を110℃に加熱して、3-クロロプロピオン酸クロリド 457.09 g (3.60モル) を2時間かけて滴下した。滴下終了後、副生する塩化水素を窒素気流下に反応系外へ除去しながら、110℃で、さらに7時間攪拌して反応させた後、高速液体クロマトグラフィー(以下、HPLC分析と略す)で原料が残存していないことを確認した上で、反応溶液を室温まで冷却した。反応混合物を5%炭酸水素ナトリウム水溶液5000 g(炭酸水素ナトリウムとして3.00モルに相当)に排出した後、さらにトルエン1000 gを追加して反応生成物を抽出して、排水層が中性になるまでイオン交換水を用いて有機層の水洗を繰り返した。その後、分液して有機層を取り出した後、トルエンを減圧下、30℃で留去、濃縮して、無色透明液体のビス[2-(3-クロロプロピオニルチオ)エチル]スルフィドの粗生成物 476.54 gを得た。粗生成物の純度=95%(内部標準法によるHPLC分析)であり、収率=90%(純度換算)であった。

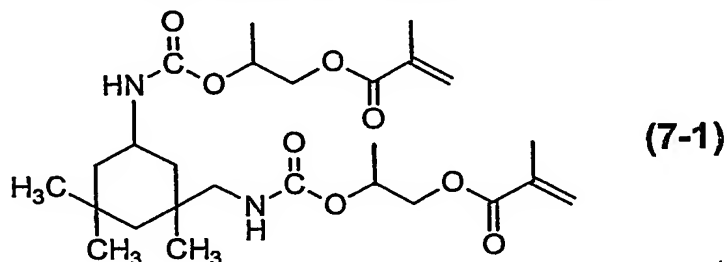
得られたビス[2-(3-クロロプロピオニルチオ)エチル]スルフィド 476.54 g(純度換算して目的物として1.35モル)をアセトン2000 gに溶解させて得られた溶液に対して、5℃でトリエチルアミン 323.80 g(3.20モル)を1時間かけて滴下した。滴下終了後、5℃で、さらに2時間攪拌して反応させた後、HPLCで原料が残存していないことを確認した上で、室温(25℃)に戻して、反応混合物に対して、ヘキサン 7000 gおよび純水7000 gを加えて25℃で攪拌、抽出した。有機層のヘキサン溶液に室温で10%塩酸を加えた後、塩素イオンが検出されなくなるまで、水洗、分液を繰り返し、その後、分液して有機層を取り出した。重合禁止剤の4-メトキシフェノール 450 mg

を添加した後、ヘキサンを減圧下、35℃で留去、濃縮して、無色透明液体のビス(2-アクリロイルチオエチル)スルフィド(MESDA) 348.04 gを得た。収率=84% [ビス(2-メルカプトエチル)スルフィドからの収率、純度換算値]、純度95% (内部標準法によるHPLC分析)であった。
 該化合物の室温(25℃)での液体屈折率 n_d は1.610であった。



製造例2 [本発明の式(7-1)で表される化合物(略称IPDI-HPMA)の製造]

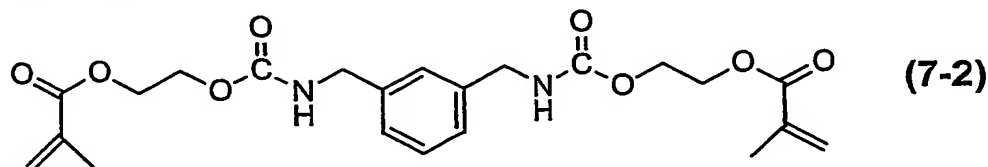
攪拌機、温度計、乾燥管および滴下ロートを備えた1リットルの反応容器にイソホロンジイソシアネート(略称IPDI)を200 g (0.9モル)、触媒としてジブチル錫ジラウレート(0.2 g、重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(略称BHT)を0.13 g仕込み、70℃に加熱した。この溶液の温度を70℃に保持しながら滴下ロートを用いて2-ヒドロキシプロピルメタクリレート(略称HPMA) 259.4 g (1.8モル)を2時間かけて滴下した後、同温度でさらに8時間攪拌を行なった。反応終了の判断は滴定法によるイソシアネート当量の測定においてイソシアネート基の97%以上が消費された時点(反応の終点)とした。光重合性組成物の調製には反応液をそのまま用いた。



製造例3 [本発明の式(7-2)で表される化合物(略称XDI-HEMA)の製造]

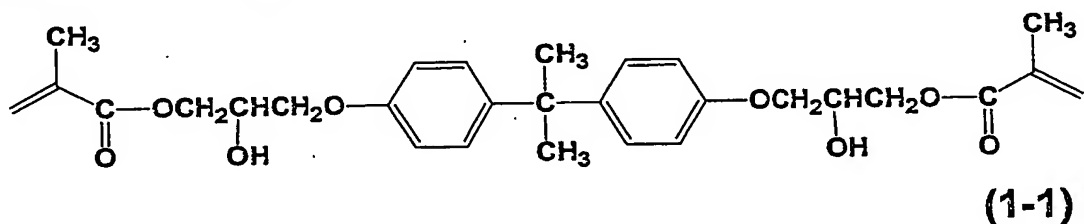
攪拌機、温度計、乾燥管および滴下ロートを備えた1リットルの反応容器にm-キシリレンジイソシアネート(略称XDI)を169.4 g (0.9モル)、触媒としてジブチル錫ジラウレート(0.2 g、重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(略称BHT)を0.13 g仕込み、70℃に加熱した。この溶液の温度を70℃に保持しながら滴下ロートを用いて2-ヒドロキシエチルメタクリレート(略称HEMA) 234.3 g (1.8モル)を2時間かけて滴下した後、同温度でさらに8時間攪拌を行なった。反応終了の判断は滴定法によるイソシアネート当量の測定においてイソシアネート基の97%以上が消費された

時点を反応の終点とした。光重合性組成物の調製には反応液をそのまま用いた。



実施例1 <本発明の光重合性組成物の調製>

製造例1で製造したMESDA 50.0 g、ならびに、下記式(1-1)のメタアクリル酸エステル化合物が主成分である2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジグリシジルメタクリレート(略称Bis-GMA) 50.0 gを、300 ml 褐色ガラス製ナス型フラスコに秤取して混合した。該混合物に対して、光重合開始剤としてジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド(略称TMDDPO) 0.07 g(重合性化合物の総重量に対して0.07重量%)を加えて混合、攪拌して溶解させた。次いで室温で減圧下にゆっくりと攪拌しながら発泡が認められなくなるまで十分脱気させた後、テフロン製フィルターを使用して加圧濾過して無色透明液体状の光重合性組成物100.0 gを得た。



実施例2 <本発明の光重合性組成物の調製>

実施例1において、MESDA 50.0 g、ならびに、Bis-GMA 50.0 gを使用する代わりに、MESDA 67.0 g、Bis-GMA 17.0 g、ならびに、テトラエチレングリコールジメタアクリレート(略称TMGDMA) 16.0 gを使用する以外は、実施例1と同様な方法に従って、光重合性組成物を調製した。

実施例3 <本発明の光重合性組成物の調製>

実施例1において、光重合開始剤としてジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド 0.07 gを使用する代わりに、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(略称Darocure-1173)、0.07 g(重合性化合物の総重量に対して0.07重量%)を使用する以外は、実施例1と同様な方法に従って、光重合性組成物を調製した。

実施例4 <本発明の光重合性組成物の調製>

実施例1において、MESDA 50.0 g、ならびに、Bis-GMA 50.0 gを使用する代わりに、MESDA 75.0 g、製造例2で製造したIPDI-HPMA 25.0 gを使用する以外は、実施例1と同様な方法に従って、光重合性組成物を調製した。

実施例5 <本発明の光重合性組成物の調製>

MESDA 50.0 g、ならびに、Bis-GMA 50.0 gを使用する代わりに、MESDA 60.0 g、製造例3で製造したXDI-HEMA 40.0 gを使用する以外は、実施例1と同様な方法に従って、光重合性組成物を調製した。

実施例6 <本発明の光重合性組成物の調製>

実施例1において、MESDA 50.0 g、ならびに、Bis-GMA 50.0 gを使用する代わりに、MESDA 50.0 g、Bis-GMA 25.0 g、IPDI-HPMA 25.0 gを使用する以外は、実施例1と同様な方法に従って、光重合性組成物を調製した。

実施例7 <本発明の光重合性組成物の調製>

実施例1において、MESDA 50.0 g、ならびに、Bis-GMA 50.0 gを使用する代わりに、MESDA 50.0 g、Bis-GMA 40.0 g、メルカプトエチルスルフィド（略称MES）10.0 gを使用する以外は、実施例1と同様な方法に従って、光重合性組成物を調製した。

実施例8 <本発明の光重合性組成物の調製>

実施例1において、MESDA 50.0 g、ならびに、Bis-GMA 50.0 gを使用する代わりに、MESDA 70.0 g、IPDI-HPMA 20.0 g、ペンタエリスリトールテトラメルカプトプロピオネート（略称PEMP）10.0 gを使用する以外は、実施例1と同様な方法に従って、光重合性組成物を調製した。

実施例9 <本発明の光重合性組成物の調製>

実施例1において、MESDA 50.0 g、ならびに、Bis-GMA 50.0 gを使用する代わりに、MESDA 50.0 g、IPDI-HPMA 20.0 g、Bis-GMA 25.0 g、MES 5.0 gを使用する以外は、実施例1と同様な方法に従って、光重合性組成物を調製した。

上記実施例における重合性組成物の調製時に使用した重合性化合物および光重合開始剤は、以下に示すものを入手して用いた。

- ・ 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジグリシジルメタクリレート；エポキシエステル3000M、Bis-GMA（共栄社化学製）
- ・ テトラエチレングリコールジメタアクリレート；NKエステル4G、TEGDMA（新中村化学工業製）
- ・ メルカプトエチルスルフィド；MES（丸善ケミカル品）
- ・ ペンタエリスリトールテトラメルカプトプロピオネート；PEMP（アルドリッチ品）
- ・ ジフェニル(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド；TMDPO（アルドリッチ品）
- ・ 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン；Darocure-1173（チバスペシャルティ・ケミカルズ製）

◇本発明の光重合性組成物の硬化による硬化物の製造

以下の実施例または比較例において製造した硬化物または光学部品（レンズ）の物性評価を以下の方法で行った。

- ・ 外観：目視および顕微鏡観察により色味、透明性、光学的な歪み、脈理の有無を確認した。
- ・ 透過率：長さ50mm、幅20mm、厚さ1mmの板状硬化物の可視-紫外スペクトルを測定して、400nmでの透過率(T%)を求めた。
- ・ 屈折率、アッペ数：プルフリッヒ屈折計を用いて20℃で測定した。
- ・ 比重：DENSIMETER D-1（東洋精機製作所製）を用いて測定した。
- ・ 耐熱性：熱機械分析法（TMA法）を用いた針浸入法により硬化物のTMA曲線の変位点からガラス転移温度(Tg)を測定した。
- ・ 染色性：5g/lの染料溶液に硬化物を90℃で10分間、浸漬し、染色性を目視で判断した。評価基準は、非常に優れていた；◎、優れていた；○、普通；△、不良；×で行なった。使用染料はMLP-Red-2、MLP-Blue-2、MLP-Gold-Yellow-2（三井東圧染料品）。

実施例10（本発明の光重合性組成物の光重合による硬化物の作製）

実施例1で調製した光重合性組成物を、鏡面仕上げしたガラス板2枚の間にシリコンゴムをスペーサーとして用いて作成した鋳型の中に注入した。メタルハライドランプ(120W/cm)を使用して該ガラス製鋳型の上下両面から紫外線を180秒間照射して重合を行った。重合終了後、徐々に冷却して硬化物をモールドから取り出した。該硬化物を120℃で1時間熱処理（アニール）した後、得られた硬

化物を観察したところ、無色透明であり、光学的な歪み、脈理は認められなかった。400nmでの透過率は88%、硬化物の屈折率(n_e)は1.604、アッベ数(v_e)35.8、比重1.37であった。ガラス転移温度(T_g)は139℃であった。染色性は非常に良好であった。

実施例11 (本発明の光重合性組成物の光重合による硬化物の作製)

実施例2で調製した光重合性組成物を、鏡面仕上げしたガラス板2枚の間にシリコンゴムをスペーサーとして用いて作成した鋳型の中に注入した。メタルハライドランプ(120W/cm)を使用して該ガラス製鋳型の上下両面から紫外線を180秒間照射して重合を行った。重合終了後、徐々に冷却して硬化物をモールドから取り出した。該硬化物を100℃で2時間熱処理(アニール)した後、得られた硬化物を観察したところ、無色透明であり、光学的な歪み、脈理は認められなかった。400nmでの透過率は88%であった。

硬化物の屈折率(n_e)は1.614、アッベ数(v_e)37.9、比重1.37であった。ガラス転移温度(T_g)は122℃であった。染色性は非常に良好であった。

実施例12～18 (本発明の光重合性組成物の光重合による硬化物の作製)

実施例11において、実施例1で調製した光重合性組成物を使用する代わりに、実施例3～9で調製した光重合性組成物を使用する以外は、実施例11と同様に光重合を行い、硬化物を得た。結果を表1に示す。

表1

実施例	重合性化合物(重量部)	光重合開始剤(重量部)	色味	屈折率(ne)	アッベ数(νe)	ガラス転移温度(°C)	光線透過率(%)	歪、脈理	染色性 [#]
12	MESDA(50) Bis-GMA(50)	Darocure-1173(0.07)	無色透明	1.604	35.8	139	88	なし	◎
13	MESDA(75) IPDI-HPMA(25)	TMDPO(0.07)	無色透明	1.606	37.5	138	89	なし	○
14	MESDA(60) XDI-HEMA(40)	TMDPO(0.07)	無色透明	1.610	36.1	137	88	なし	○
15	MESDA(50) Bis-GMA(25) IPDI-HPMA(25)	TMDPO(0.07)	無色透明	1.596	36.5	138	89	なし	◎
16	MESDA(50) Bis-GMA(40) MES(10)	TMDPO(0.07)	無色透明	1.611	36.3	100<	88	なし	◎
17	MESDA(70) IPDI-HPMA(20) TEMP(10)	TMDPO(0.07)	無色透明	1.609	37.3	100<	88	なし	○
18	MESDA(50) Bis-GMA(25) IPDI-HPMA(20) MES(5)	TMDPO(0.07)	無色透明	1.593	36.5	100<	88	なし	◎

[#]染色性の評価基準は、非常に優れていた;◎、優れていた;○、普通;△、不良;×

実施例 19 (レンズの作製)

実施例 1 で調製した光重合性組成物を減圧下で十分に脱泡した後、ガラスモールドとテープよりなるモールド型 (マイナスレンズ形状に調整) に注入した。メタルハライドランプ (120W/cm) を用いて紫外線をモールド型の上下両面から 60 秒間、照射した後、80℃で 1 時間加熱してアニール処理を行った。重合終了後、室温まで放冷して、直径 30mm、中心厚 1.3mm の無色透明マイナスレンズを得た。得られたレンズは無色透明であり、光学的な歪み、脈理などは観察されず、光学的に均質であった。本レンズの屈折率 (n_e) は 1.604、アッペ数 (v_e) は 35.8 であった。本発明のレンズの耐熱性 (加熱変形温度)、耐衝撃性は良好で、視力矯正用眼鏡レンズの染色に使用する既知の分散染料による染色性は非常に優れていた。

実施例 20 (レンズの作製)

実施例 4 で調製した光重合性組成物を減圧下で十分に脱泡した後、ガラスモールドとテープよりなるモールド型 (マイナスレンズ形状に調整) に注入した。メタルハライドランプ (120W/cm) を用いて紫外線をモールド型の上下両面から 60 秒間、照射した後、100℃で 1 時間加熱してアニール処理を行った。重合終了後、室温まで放冷して、直径 30mm、中心厚 1.3mm の無色透明マイナスレンズを得た。得られたレンズは無色透明であり、光学的な歪み、脈理などは観察されず、光学的に均質であった。本レンズの屈折率 (n_e) は 1.606、アッペ数 (v_e) は 37.5 であった。本発明のレンズの耐熱性 (加熱変形温度)、耐衝撃性は良好で、視力矯正用眼鏡レンズの染色に使用する既知の分散染料による染色性は優れていた。

実施例 21 (レンズの作製)

実施例 7 で調製した光重合性組成物を減圧下で十分に脱泡した後、ガラスモールドとテープよりなるモールド型 (マイナスレンズ形状に調整) に注入した。メタルハライドランプ (120W/cm) を用いて紫外線をモールド型の上下両面から 120 秒間、照射した後、80℃で 1 時間加熱してアニール処理を行った。重合終了後、室温まで放冷して、直径 30mm、中心厚 1.3mm の無色透明マイナスレンズを得た。得られたレンズは無色透明であり、光学的な歪み、脈理などは観察されず、光学的に均質であった。本レンズの屈折率 (n_e) は 1.611、アッペ数 (v_e) は 36.3 であった。本発明のレンズの耐熱性 (加熱変形温度)、耐衝撃性は良好で、視力矯正用眼鏡レンズの染色に使用する既知の分散染料による染色性は非常に優れていた。

実施例 22 <本発明の発光素子封止用光重合性組成物の調製>

実施例 3 において、光重合開始剤として Darocure-1173 0.07 g を使用する代わりに、0.20 g (重合性化合物の総重量に対して 0.20 重量%) を使用する以外は、実施例 1 と同様な方法に従って、発光素子封止用光重合性組成物を調製した。

実施例 2 3 <本発明の発光素子封止用光重合性組成物の調製>

実施例 4 において、光重合開始剤としてジフェニル (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) ホスフィンオキシド 0.07 g を使用する代わりに、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン (略称 Darocure-1173)、0.20 g (重合性化合物の総重量に対して 0.20 重量%) を使用する以外は、実施例 1 と同様な方法に従って、発光素子封止用光重合性組成物を調製した。

実施例 2 4 (本発明の光重合性組成物による発光素子の封止)

実施例 2 2 で調製した光重合性組成物を用いて発光素子を封止して、図 1 に示したような構造を有する発光ダイオード (LED) を有する光半導体装置を作成した。すなわち、よく洗浄したガラス製パスツールピペットを使用して、実施例 2 2 で調製した発光素子封止用光重合性組成物を空気との界面がドーム上になるように発光素子部分に垂らした。この部分に対してメタルハライドランプ (120 W/cm) を用いて紫外線を 2 分間照射して、重合、硬化させた後、イナートオープン中でさらに 80℃ で 1 時間熱処理して封止樹脂層を形成させた。硬化物 (樹脂層) の光透過性は良好であり、25℃での屈折率 (nd) は 1.598 であった。

図 1 は、本発明の光半導体装置の断面図を示す。図 1 において、1 に示す部分が本発明の封止材料を用いて形成された封止樹脂層である。

実施例 2 5 (本発明の光重合性組成物による発光素子の封止)

実施例 2 3 で調製した光重合性組成物を用い、実施例 2 4 と同様な操作を行い、発光素子を封止して、図 1 に示したような構造を有する発光ダイオード (LED) を有する光半導体装置を作成した。硬化物 (樹脂層) の光透過性は良好であり、25℃での屈折率 (nd) は 1.600 であった。

図 1 は、本発明の光半導体装置の断面図を示す。図 1 において、1 に示す部分が本発明の封止材料を用いて形成された封止樹脂層である。

実施例 2 6 (本発明の光重合性組成物による発光素子の封止)

実施例 2 4 と同様な方法により、図 2 に示したような構造を有する発光ダイオード (LED) を有する光半導体装置を作成した。すなわち、実施例 2 2 で調製した発光素子封止材料用光重合性組成物を用いて封止樹脂層 1 を形成した後、さらにその外側に公知のビスフェノール A 系エポキシ樹脂を用いて封止樹脂層 2 を形成した。

図 2 は、本発明の光半導体装置の断面図を示す。図 2 において、2-1 に示す部分が本発明の封止材料を用いて形成された封止樹脂層である。

比較例 2

本発明の発光素子用封止材料用組成物を使用する代りに、公知のビスフェノール A 系エポキシ樹脂系封止材料を用いて、公知の重合条件に従って発光ダイオードを封止して、光半導体装置を作成した。

実施例 24～26 で作製された本発明の光半導体装置からの光の取り出し効率は、従来の公知のエポキシ樹脂系封止材料を用いた場合より良好であった。

また、本発明の発光素子用封止材料は、透明性、耐熱性が良好で、曲げ強度などの機械的強度も実用上、十分であり、光による透過率の劣化の少ない材料であり、有用である。

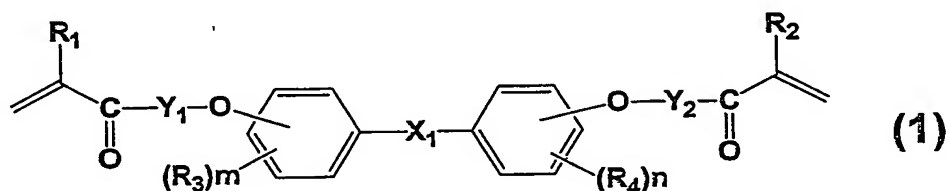
本発明の光重合性組成物により、光重合時に着色、透明性低下、光学的な歪みの発生などを伴うことなく短時間で重合、成形加工を行なうことができ、かつ、光学特性（高屈折率、高アッベ数）、熱的特性、機械的特性の良好な光学用樹脂、光学部品を提供することが可能となった。

産業上の利用可能性

本発明の光重合性組成物は、光重合時に着色、透明性低下、光学的な歪みの発生などを伴うことなく短時間で重合、成形加工を行なうことができ、かつ、光学特性（高屈折率、高アッベ数）、熱的特性、機械的特性の良好な光学用樹脂、光学部品として利用できる。

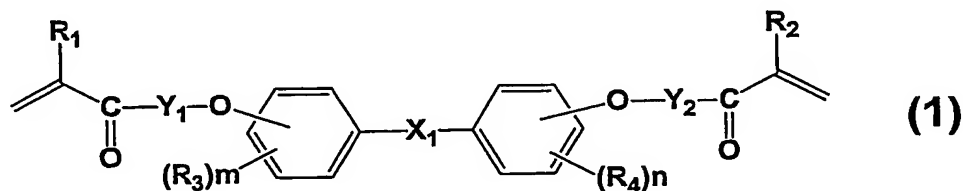
請 求 の 範 囲

1. 重合性化合物および光重合開始剤を含有してなる光重合性組成物において、
 該重合性化合物として、
 (a) 分子内に硫黄原子を含む2官能性の(メタ)アクリル酸(チオ)エステル化合物
 および
 (b) 一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステル化合物、または、
 ウレタン結合を有する2官能性(メタ)アクリル酸エステル化合物の少
 なくともいずれか一方
 を含有することを特徴とする光重合性組成物。



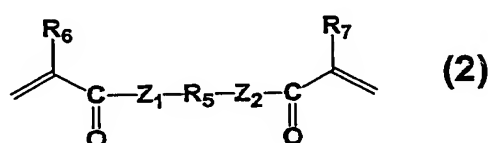
[式中、R1およびR2は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、R3およびR4はそれぞれ独立にアルキル基、アラルキル基、アリール基、ハロゲン原子を表し、mおよびnは0～2の整数を表し、X1は炭素数1～3のアルキリデン基を表し、Y1およびY2はそれぞれ独立にポリ(オキシアルキレン)基を表す。ただしY1、Y2のうち少なくとも一方はヒドロキシ基を有しているポリ(オキシアルキレン)基を表す。]

2. 重合性化合物および光重合開始剤を含有してなる光重合性組成物において、該
 重合性化合物として、
 (a) 分子内に硫黄原子を含む2官能性の(メタ)アクリル酸(チオ)エステル
 化合物
 および
 (b) 一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステル化合物
 を含有することを特徴とする光重合性組成物。

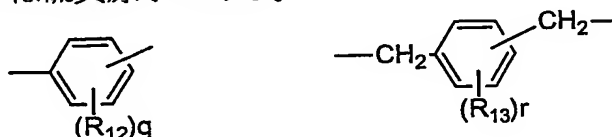


[式中、R₁およびR₂は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、R₃およびR₄はそれぞれ独立にアルキル基、アラルキル基、アリール基、ハロゲン原子を表し、mおよびnは0～2の整数を表し、x₁は炭素数1～3のアルキリデン基を表し、Y₁およびY₂はそれぞれ独立にヒドロキシ基を有しているポリ（オキシアルキレン）基を表す]

3. (c) ポリチオール類をさらに含有することを特徴とする請求項1または2記載の光重合性組成物。
4. (a) 分子内に硫黄原子を含む2官能性の(メタ)アクリル酸(チオ)エステル化合物が一般式(2)である請求項1～3記載の光重合性組成物。

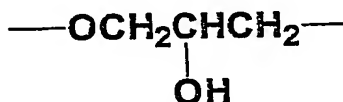


〔式中、R 5は、基中に硫黄原子を少なくとも1個以上有する鎖状アルキレン基、もしくは下記に示す連結基を表し、R 6およびR 7はそれぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表し、Z 1およびZ 2はそれぞれ独立に、酸素原子または硫黄原子を表す。ただしR 1が下記に示す連結基である場合、Z 1、Z 2のいずれかは硫黄原子である。〕



(式中、R¹²、R¹³はそれぞれ独立にアルキル基、アラルキル基、アリール基、ハロゲン原子を表し、qおよびrは0～2の整数を表す。)]

5. 一般式(1)においてY1およびY2基が下記に示した基である請求項1～4記載の組成物。



6. 請求項 1 ～ 5 記載の光重合性組成物を重合して得られる硬化物
7. 請求項 6 記載の硬化物からなる光学部品。
8. 請求項 6 記載の硬化物で封止してなる発光素子。

図 1

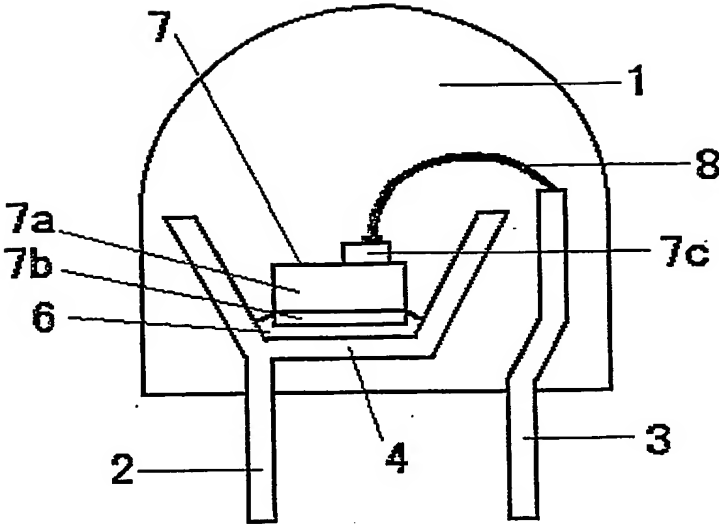
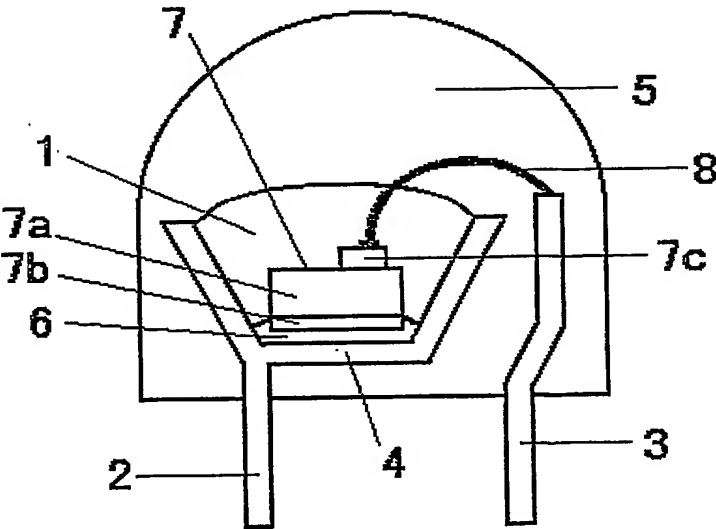


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09065

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F220/30, C08F220/36, C08F220/38, G02B1/04, H01L23/29

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F220/10-C08F220/36, G02B1/04, H01L23/29

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2-120305 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 08 May, 1990 (08.05.90), Full text (Family: none)	1, 2, 4-7 3, 8
X Y	JP 2001-124903 A (Kabushiki Kaisha Shido), 11 May, 2001 (11.05.01), Full text (Family: none)	1-7 8
X Y	JP 8-113616 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 07 May, 1996 (07.05.96), Full text & WO 96/11964 A1 & EP 735062 A1 & EP 952466 A2 & US 5969867 A	1, 2, 5-7 3, 4, 8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 September, 2003 (09.09.03)Date of mailing of the international search report
24 September, 2003 (24.09.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09065

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 6-123858 A (Kabushiki Kaisha Tokyo Keikaku), 06 May, 1994 (06.05.94), Full text (Family: none)	1, 6, 7 3, 4, 8
X Y	JP 9-309923 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 02 December, 1997 (02.12.97), Full text (Family: none)	1, 2, 5-7 3, 4, 8
Y	JP 6-73131 A (Toray Industries, Inc.), 15 March, 1994 (15.03.94), Full text & WO 94/00495 A1 .& EP 609454 A1 & US 5767212 A	3
Y	JP 2002-500700 A (Essilor International Compagnie Generale d'Optique), 08 January, 2002 (08.01.02), Full text & WO 99/51652 A1	3, 4
Y	JP 6-91694 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 05 April, 1994 (05.04.94), Full text (Family: none)	8
Y	JP 9-107128 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 22 April, 1997 (22.04.97), Full text (Family: none)	8
A	JP 10-330442 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 15 December, 1998 (15.12.98), Full text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C08F220/30, C08F220/36, C08F220/38, G02B1/04, H01L23/29

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C08F220/10-C08F220/36, G02B1/04, H01L23/29

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 2-120305 A (昭和電工株式会社) 1990. 05. 08, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 4-7 3, 8
X Y	J P 2001-124903 A (株式会社シード) 2001. 05. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-7 8
X Y	J P 8-113616 A (三菱レイヨン株式会社) 1996. 05. 07, 全文 & WO 96/11964 A1 & EP 735062 A1 & EP 952466 A2 & US 5969867 A	1, 2, 5-7 3, 4, 8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 09. 03

国際調査報告の発送日

24.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

關 政立

4 J

8619

電話番号 03-3581-1101 内線 3455



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 6-123858 A (株式会社東京計画)	1, 6, 7
Y	1994. 05. 06, 全文 (ファミリーなし)	3, 4, 8
X	J P 9-309923 A (三菱レイヨン株式会社)	1, 2, 5-7
Y	1997. 12. 02, 全文 (ファミリーなし)	3, 4, 8
Y	J P 6-73131 A (東レ株式会社) 1994. 03. 15, 全文 & WO 94/00495 A1 & EP 609454 A1 & US 5767212 A	3
Y	J P 2002-500700 A (エシロール アテルナジオナ ール カンパニー ジェネラーレ デ オプティック) 2002. 01. 08, 全文 & WO 99/51652 A1	3, 4
Y	J P 6-91694 A (日本ゼオン株式会社) 1994. 04. 05, 全文 (ファミリーなし)	8
Y	J P 9-107128 A (三菱化学株式会社) 1997. 04. 22, 全文 (ファミリーなし)	8
A	J P 10-330442 A (日本化薬株式会社) 1998. 12. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-8